I. Über Oxyamidine.

II. Über die Dissociation einiger Kupfersalze einbasischer, organischer Säuren.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 3. November 1902

von

Ernst Holzweissig

aus Eilenburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Leipzig-Reudnitz.
Druck von August Hoffmann.
1903.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeiten wurden auf Veranlassung von Herrn Dr. H. Ley im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Gern erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Dr. H. Ley

an dieser Stelle für die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

I.

Ueber Oxyamidine.

Allgemeiner Teil.

Bei den Versuchen zur Darstellung von Acylhydroxylaminen[1]) wurden unter andern auch die Oxyamidine erhalten, welche der allgemeinen Formel:

$$RC\begin{array}{l} = NR_{I} \\ - N\begin{array}{l} - OH \\ - R_{II} \end{array} \end{array}$$

entsprechen. Diese Körper leiten sich von der tautomeren Form der Amidoxime:

$$\text{I. } RC\begin{array}{l} - NHR_{I} \\ = NOH \end{array} \qquad \text{II. } RC\begin{array}{l} = NR_{I} \\ - NHOH \end{array}$$

Amidoxime — tantomere Form

dadurch ab, dass das Wasserstoffatom der primären Hydroxylamingruppe NHOH durch ein Radikal ersetzt ist. Ihre Konstitution ist demnach durch das Schema:

$$RC\begin{array}{l} = NR_{I} \\ - NR_{II}OH \end{array}$$

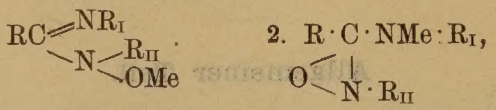
ausdrückbar. Für die Körper sind folgende Eigenschaften resp. Reaktionen charakteristisch:

---

[1]) B. 34. 2620 (1901).

1. Wie man schon aus ihrer Konstitution erkennen kann, sind diese Körper schwache Basen, welche beträchlich hydrolytisch gespaltene Salze bilden. Ihre Chlorhydrate sind durch verhältnismässig grosse Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

2. ist den Oxyamidinen eine Reihe von Metallverbindungen eigentümlich, welche vielleicht auf 2 Formeln zu beziehen sind:

1. 2. 

wonach das Metall Me 1. am Sauerstoff, 2. am Stickstoff der Imidgruppe gebunden sein kann. Und zwar sind die Alkalisalze wohl sicher auf den Typus 1, die äusserst beständigen Quecksilber- und vielleicht auch die Kupfersalze auf den Typus 2 zu beziehen. Letztere sind in ihrer rotbraunen bis kupferroten Färbung in erster Linie zur Charakteristik sowie zur Abscheidung der Körper geeignet.

3. geben sie Fluorescenzreaktion.[1])

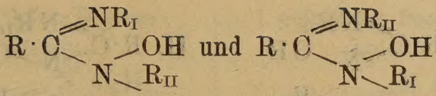
Werden die Oxyamidine in Chloroformlösung mit einer ebensolchen Lösung von Pikrylchlorid schwach erwärmt, so entsteht eine gelbe Lösung, welche prächtige, grüne Fluorescenz zeigt. Zwar tritt sie bei den hier zu besprechenden Oxyamidinen nicht so stark auf, wie beim zuerst entdeckten Phenylkörper der Oxyamidine, doch ist sie deutlich erkennbar.

Ich habe nun diese Untersuchungen über die Oxyamidine fortgesetzt und folgende Fragen zu entscheiden versucht:

1. ob die beiden Oxyamidine:

---

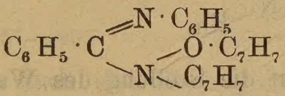
[1]) H. Ley. B. 34. 2623 (1901).



isomere oder tautomere Verbindungen darstellen.

2. wurde die Reduktion der beiden als isomer erkannten Oxyamidine zu den Amidinen untersucht, wobei gleichzeitig eine neue Methode zur Reduktion der Hydroxylaminkörper zu Amidinen aufgefunden wurde.

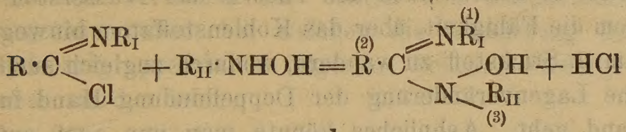
3. habe ich Versuche über die Konstitution des bereits dargestellten Benzyläthers des Oxyamidins[1])



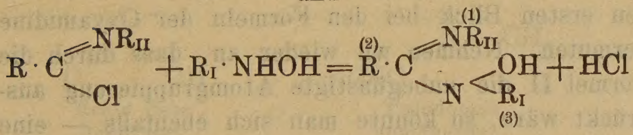
angestellt, wobei noch einige Eigenschaften der Kupfersalze der Oxyamidine erwähnenswert sind.

I.

Die erste Frage ist eindeutig in dem Sinne entschieden worden, dass die Reaktionen



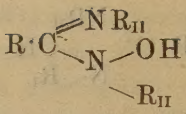
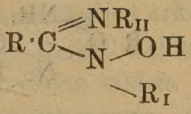
und



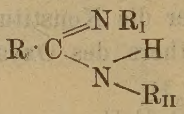
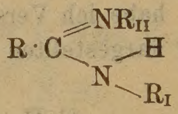
zu vollständig von einander verschiedenen Produkten führen. Dieses Resultat durfte wohl nicht überraschen und war vorauszusehen. Die beiden Oxyamidine:

---

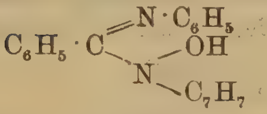
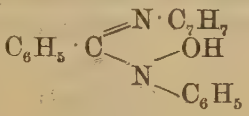
[1]) H. Ley. B. 34. 2628.

I.  II. 

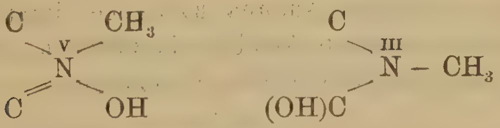
unterscheiden sich durch die Stellung der Hydroxylgruppe und die Lage der Doppelbindung in ähnlicher Weise, wie die beiden strukturmöglichen, aber noch nicht isolierten Formen der Amidine

Iª  IIª 

die in Bezug auf die Stellung des Wasserstoffatoms und der Doppelbindung von einander abweichen. Bekanntlich hat es bis jetzt nicht gelingen wollen, diese beiden Formen der Amidine zu realisieren, was man auf die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms zurückgeführt hat. Nehmen wir an, dass die Formel IIª eine äusserst labile Atomgruppierung darstellt, so besitzt nach der Theorie das Wasserstoffatom die Fähigkeit, über das Kohlenstoffatom hinweg zum 2. Stickstoff zu wandern, wodurch zugleich auch eine Lagenveränderung der Doppelbindung Hand in Hand geht. Aehnliches könnte man nun auch auf den ersten Blick bei den Formeln der Oxyamidine vermuten. Nehmen wir wieder an, dass durch die Formel II die unbegünstigte Atomgruppierung ausdrückt wäre, so könnte man sich ebenfalls — eine gewisse Beweglichkeit der Hydroxylgruppe vorausgesetzt — eine Umwandlung von II in I vorstellen. Der Versuch entschied, wie bereits angedeutet, dass beide Formen I und II realisierbar sind. Die Verschiedenheit geht aus der beigefügten Tabelle deutlich hervor:

1,2 Phenyl-3 p-Tolyloxy-amidin.	1 p-Tolyl-2,3 Phenyloxy-amidin.
	
Schmelzpunkt: 168°.	191°.
Aussehen: Hellgrüngelbe, verfilzte Nadeln.	Dunkler grüngelbe, verfilzte Nadeln.
Löslichkeit: Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther	Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Essigäther.
Chlorhydrat. Schmelzpunkt: 185°—186°.	201°—202° unter Violettförbung.

Damit ist auch eine Beweglichkeit und zwar leichte Beweglichkeit von Hydroxylgruppen, welche an dreiwertigen Stickstoff gebunden sind, ausgeschlossen. Eine leichte Beweglichkeit scheint der Hydroxylgruppe nur dann zuzukommen, wenn diese Gruppe als Jon vorhanden ist, d. h. wenn ein fünfwertiger Stickstoff vorliegt, wie die Versuche von Hantzsch[1]) über das Verhalten der echten und Pseudobasen dargethan haben, bei welchen die Wanderung der Hydroxylgruppe durch folgendes Schema wiedergegeben werden kann:



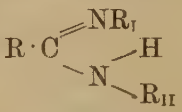
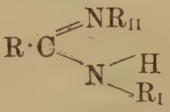
Echte Base dissociiert — Pseudobase undissociiert.

II.

Die Reduktion der Oxyamidine zu den Amidinen lieferte einen neuen Beitrag zu dem Tautomeriepro-

[1]) B. 32. 3109 (1899).

bleme der Amidine. Die Geschichte der Tautomerie der Amidine ist ziemlich verwickelt. Zuerst glaubte v. Pechmann[1]) die beiden Formen der Amidine:

 und 

realisiert zu haben, indem in den beiden Amidinen $C_6H_5 . C(NC_7H_7) NHC_6H_5$ und $C_6H_5 . C(NC_6H_5) NHC_7H_7$ (C_7H_7 = Paratolyl) Körper erhalten wurden, welche bei allerdings grosser chemischer Aehnlichkeit immerhin noch eine geringe Schmelzpunktsdifferenz aufwiesen. Wie aber später Marckwald[2]) und v. Pechmann[3]) selbst nachwiesen, scheint diese Schmelzpunktsdifferenz durch Verunreinigungen hervorgerufen zu sein. Beide konnten die völlige Identität einwandfrei nachweisen. Später tauchte die Isomeriefrage wiederum auf, indem Walther[4]) die Identität der von Pechman'nschen Amidine anzweifelte und sogar 4 isomere Formen einiger Amidine erhalten haben will. In der Folge erkannte jedoch Wheeler[5]), dass nach den von Walther angewendeten Methoden nur eine Form erhältlich ist.

Alle bisherigen Autoren haben bei ihren Versuchen, die isomeren Amidine darzustellen, die für die Körper charakteristische Atomgruppe

aus den beiden Teilen

[1]) B. 27. 1699 (1894).
[2]) Ann. 286. 356 (1895).
[3]) B. 28. 869. 2361 (1895).
[4]) I. prakt. Ch. 55. 41 (1897).
[5]) C. 97. II. 284. C 99. I 345.

$$-C=N- \text{ und } -NH-$$

zusammengesetzt, indem sie meistens die Imidchloride

$$R\cdot C\begin{matrix}\nearrow NR_I\\ \searrow Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad R.C\begin{matrix}\nearrow NR_{II}\\ \searrow Cl\end{matrix}$$

mit den Aminen

$$NH_2.\ R_{II} \text{ bezw. } NH_2.\ R_I$$

in Reaktion brachten. Dass sie hierbei nur ein Amidin entstehen sahen, lässt sich auch, ohne dass man eine Wanderung des Wasserstoffatoms annimmt, dadurch erklären, dass sich aus den genannten Körpern ein Additionsprodukt bildet, aus welchem sich wieder Salzsäure abspaltet im Sinne der Formulierung:

$$R\cdot C\begin{matrix}\nearrow NR_I\\ \searrow Cl\end{matrix} + H\cdot NH\cdot R_{II} - HCl$$

$$R\cdot C\begin{matrix}\nearrow NR_{II}\\ \searrow Cl\end{matrix} + HNR_I - HCl \quad = R\cdot C\begin{matrix}\nearrow NHR_I\\ -Cl\\ \searrow NHR_{II}\end{matrix}$$

$$= HCl + R\cdot C\begin{matrix}\nearrow NR_I\\ \searrow NHR_{II}\end{matrix}.$$

Wäre es nun möglich, die beiden Hydroxylgruppen der Oxyamidine (siehe Formel I u. II), in welchen die für die Amidine charakteristische Atomgruppierung präformiert ist, in glatter Reaktion durch Wasserstoff zu ersetzen, so konnte man hoffen, dass auch bei den Amidinen die Isomerie erhalten bleiben würde. Wir versuchten zunächst die Einwirkung von schwach sauren oder neutralen Reduktionsmitteln auf die Oxyamidine, jedoch ohne Erfolg. Die Reduktion ging bis zur Spaltung der Amidingruppe. Es gelang nun, die sekundäre Hydroxylamingruppe

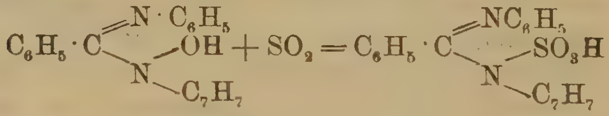
über die Sulfaminsäure in die Imidogruppe zu verwandeln:

$$-\overset{|}{N}-OH \rightarrow -\overset{|}{N}-SO_2OH \rightarrow -\overset{|}{N}H-$$

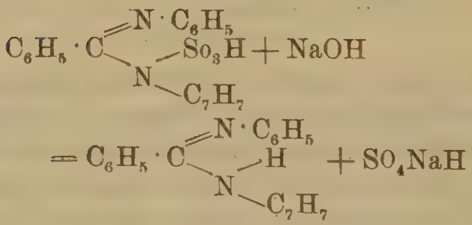
Man braucht hierzu die Oxyamidine nur in absolut alkoholischer Lösung mit schwefliger Säure zu sättigen.

Wie zahlreiche Versuche von Bretschneider[1]) und auch von Raschig[2]) beweisen, schiebt sich dabei in glatter Reaktion SO_2 zwischen das N-Atom und die OH-Gruppe ein unter Entstehung zweier Sulfaminsäuren, deren Isolierung jedoch ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht gelang. Die so gebildeten Sulfaminsäuren spalten schon unter Einwirkung verdünnten Alkalis Schwefelsäure ab und ermöglichen eine *quantitative* Reduktion des Oxyamidins zum Amidin:

I.



II.



Die aus den beiden Oxyamidinen 1-Phenyl-2,3-p-Tolyloxyamidin und 1-p-Tolyl-2,3-Phenyloxyamidin so erhaltenen Amidine waren nun im Aussehen völlig

---

[1]) I. prakt. Ch. 55. 285.

[2]) Ann. 241. 161.
B. 20. 584. 1158.

identisch. Aus verdünntem Alkohol krystallisierten die Körper in Form weisser Nadeln mit einem Stich ins Grüngelbe. Bei der ersten Darstellung waren die Schmelzpunkte der beiden Amidine bei 135°—136°; bei einer zweiten Darstellung wurde eine geringe Differenz von ca. $^1/_2$ Grade gefunden und zwar schmolz das Amidin

$$C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NC_7H_7 \\ \searrow N \begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

um diesen Betrag niedriger.

Der Schmelzpunkt liegt also höher, als von v. Pechmann und Marckwald angegeben wurde, und ändert sich bei mehrmaligem Umkrystallisieren nicht. Ich bin geneigt, diese geringe Differenz auf eine nicht zu entfernende Verunreinigung zurückzuführen. Wie schon Marckwald beschreibt, ist der Schmelzpunkt der Amidine kein sehr scharfer; die Verflüssigung tritt etwa innerhalb eines Grades ein. Damit dürfte auch die Identität der auf diesem Wege erhaltenen Amidine sicher gestellt sein, und da dieser Weg die meisten Chancen für die Isolierung der isomeren Amidine bot, scheint es wohl auch ziemlich aussichtslos, die schon häufiger genannten Isomeren zu fassen. Und es dürfte wohl damit dargethan sein, dass gerade die grosse Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der Amidingruppe die unbegünstigte Form nicht aufkommen lässt.

Ueber Reduktion von Hydroxylaminkörpern zu Aminen.

Im Anschluss daran sei erwähnt, dass auch in andern Fällen diese Reduktion von Hydroxylaminen

zu Aminen mit Erfolg angewendet werden kann. Es gelang mir beispielsweise, das β-Dibenzylhydroxylamin quantitativ zum β-Dibenzylamin zu reduzieren, wie im experimentellen Teile des Näheren auseinandergesetzt werden wird. Diese Art der Reduktion des β-Dibenzylhydroxylamins dürfte auch der bequemste Weg zur Darstellung dieses Amins sein, welcher der Methode von Beckmann[1]) durch Reduktion mit Jodwasserstoff sicher vorzuziehen ist.

Merkwürdigerweise gelang es nicht, das Benzenylanilidoxim

$$C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow NHC_6H_5 \end{matrix}$$

nach dieser Methode zu reduzieren; nach dem Einleiten von schwefliger Säure in die absolut alkoholische Lösung des Oxims, Verjagen des überschüssigen Gases und Behandeln des Rückstandes mit Alkali wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Vielleicht ist die Methode nur auf die primären und sekundären Hydroxylaminderivate

$$R - NHOH \text{ und } \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\!> N \cdot OH,$$

nicht aber auf die Oximkörper

$$C = N\text{-}OH$$

anwendbar.

III.

Andere Versuche, die allerdings wenig erfolgreich waren, beschäftigen sich mit dem Benzyläther des auch in den analogen Fällen 1,2-Phenyl-3-Benzyloxyamidins, welcher schon von H. Ley[2]) dargestellt und

---

[1]) Ann. 274. 39.

[2]) B. 34. 2628 (1901).

in welchem ein Sauerstoffäther vermutet wurde. Die schon Eingangs (siehe S. 3) erwähnte Thatsache, dass höchstwahrscheinlich die Metallverbindungen der Oxyamidine auf 2 Formen zu beziehen sind, liess es jedoch nicht ausgeschlossen erscheinen, dass die genannte Benzylverbindung ein Stickstoffäther wäre, und es waren weitere Versuche zur Aufklärung der Konstitution dieses Aethers wünschenswert. Der Aether erwies sich nun merkwürdig beständig gegen verseifende Agentien. Selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure unter Druck war nur eine äusserst geringe durch die Eisenchloridreaktion erkennbare Menge von Oxyamidin gebildet worden. Die weitaus grösste Menge des Benzyläthers konnte unverändert zurückgewonnen werden.

Es wurde sodann versucht, die Konstitution des Aethers auf einem Umwege festzustellen. Lag ein Sauerstoffäther vor, so war Aussicht vorhanden, denselben Körper durch Einwirkung von α, β Dibenzylhydroxylamin auf Benzanilidimidchlorid zu erhalten gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!=NC_6H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix} + C_7H_7N\begin{matrix}\diagup OC_7H_7\\ \diagdown H\end{matrix} =$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!=NC_6H_5\\ \diagdown N\begin{matrix}\diagup OC_7H_7\\ \diagdown C_7H_7\end{matrix}\end{matrix} + HCl\,.$$

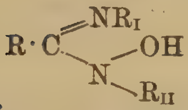
Trotz vieler Bemühungen war es nicht möglich, die Reaktion zu realisieren, der genannte Hydroxylaminkörper erwies sich als wenig reaktionsfähig, was vielleicht mit seiner geringen basischen Natur zusammenhängt. Schliesslich führten Versuche, diesen oder einen isomeren Benzyläther mit Hülfe des

Kupfersalzes und Benzylchlorid zu erhalten, ebenfalls zu keinem Resultat. Die Kupfersalze der Oxyamidine waren nur bei hoher Temperatur in Reaktion zu bringen, wobei aber dieselbe nicht in gewünschtem Sinne verlief. Das Kupfersalz des 1, 2-Phenyl-3-Benzyloxyamidins sowie des Benzenylanilidoxims lösen sich sogar in heissem Benzylchlorid auf und können unverändert hieraus zurückgewonnen werden.

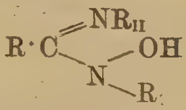
Höchstwahrscheinlich sind die Salze äusserst wenig elektrolytisch dissociiert. Hierfür spricht auch die Thatsache, dass es nicht gelingt, von den Kupfersalzen Ammoniak-Additionsprodukte zu erhalten.

Experimenteller Teil.

I. Ueber isomere Oxyamidine.



und



Um zu dem 1.-Benzyl-2. 3-Phenyloxyamidin, dem Isomeren des bereits von H. Ley[1]) dargestellten 1. 2-Phenyl-3-Benzyloxyamidin zu gelangen, wurde in bekannter Weise das Imidchlorid des Benzylbenzamids mit Phenyhydroxylamin in Reaktion gebracht.

Benzylbenzamid

ist schon von Beckmann[2]) dargestellt worden. Ich erhielt es in guter Ausbeute folgendermassen:

Zu einer Lösung von 40 g Benzylamin in 100 g absolutem Aether, welcher 76 g Pottasche zugesetzt war, wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben allmählich 52 g in absolutem Aether gelöstes Benzoylchlorid anfangs vorsichtig in kleinen Portionen unter Umschütteln zugegeben. Hierbei trat eine lebhafte Reaktion ein. Nachdem alles Benzoylchlorid zugefügt, wurde noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf der Aether ab-

---

[1]) B. 34. 2624 (1901).
[2]) B. 23. 3334. (1890).

destilliert und der Rückstand mit Wasser gut durchgeschüttelt, wobei Chlorkalium und überschüssige Pottasche in Lösung gehen. Das Rohprodukt wurde nach dem Absaugen mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es krystallisierten weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 105° gefunden wurde. Ausbeute: 52 g.

Benzylbenzimidchlorid.

Dasselbe wurde zuerst von v. Pechmann[1]) dargestellt, über dessen Angaben später Näheres mitgeteilt werden wird.

10 g Benzylbenzamid wurden mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid (9.8 g) in einem Fraktionskolben vermischt und unter Umschütteln gelinde erwärmt, bis das Gemisch flüssig wurde. Hierauf wurde bei einem Drucke von 20 mm die Salzsäure und das Phosphoroxydchlorid abdestilliert, welch letzteres bis 80° überging. Das Imidchlorid destillierte dann als hellgelbe Flüssigkeit von 120°—180° über. Ausbeute: 6 g.

Dissociation des Imidchlorids.

Die Darstellung dieses Imidchlorids bereitete gewisse Schwierigkeiten, da dasselbe, wie unsere Versuche zeigten, zu einer auffälligen Dissociation geneigt ist, bei welcher es in Benzonitril und Benzylchlorid zerfällt:

$$C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N \vdots C_7H_7 \\ \searrow Cl \end{matrix} = C_6H_5 \cdot CN + C_7H_7 \cdot Cl$$

Es ist deshalb geraten, einen möglichst niederen

---

1) B. 30. 1788. (1897).

Druck anzuwenden. Meine Beobachtungen über dieses Imidchlorid stehen im Widerspruche mit v. Pechmanns Angaben[1]), der es bei 80 mm Druck und 110° destilliert haben will. Die Wiederholung des Versuchs nach v. Pechmann zeigte, dass sich die gesamte Menge des Imidchlorids in der angegebenen Weise zersetzt hatte. Es ist deshalb fraglich, ob v. Pechmann überhaupt dieses Imidchlorid isoliert hat. Diese Vermutung wird auch durch die Angabe v. Pechmanns [v. Pechmann und Obermiller] selbst bestätigt, dass bei der Reaktion des vermeintlichen Imidchlorids mit Anilin als Spaltungsprodukt Benzonitril auftritt. Auch an dem Benzenylmethylimidchlorid[2]) machte er dieselben Erfahrungen.

Das bei meinem letzten Versuche erhaltene Gemisch von Benzylchlorid und Benzonitril wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wodurch wenigstens eine angenäherte Trennung der Komponenten erzielt werden konnte.

Die Identifizierung des Benzylchlorids geschah durch den Siedepunkt.

Zum genauen Nachweise des Benzonitrils wurde dieses nach geringem Zusatz von absolutem Alkohol durch Sättigen mit trockenem Chlorwasserstoff bei 0° in den salzsauren Benzimidoäthyläther übergeführt. Nachdem die Lösung mit einem grossen Ueberschusse absoluten Aethers versetzt war, krystallisierten nach einiger Zeit bei 0° farblose Nadeln aus, die, wie auch Pinner[3]) beobachtet, unter Aufschäumen bei 132° schmolzen (Pinners Schmelzpunkt

[1]) B. 30. 1788 (1897).
[2]) B. 33. 612.
[3]) B. 16. 1655 (1883).

125° ist wohl zu niedrig angegeben). Leider konnte wegen zu geringer Mengen des Aethers die Schmelzpunktsbestimmung nicht wiederholt werden, jedoch war bei dem charakteristischen Geruche des bei der Fraktionierung gewonnenen Oeles sowie dem Aussehen des salzsauren Aethers nicht daran zu zweifeln, dass Benzonitril vorgelegen hatte.

Betreffs der Darstellung von

Phenylhydroxylamin[1])

mag erwähnt werden, dass bei der Gewinnung grösserer Mengen des Körpers wohl folgende von Bamberger[2]) bei der Darstellung des p-Tolyl hydroxylamins angewendete Methode die zweckmässigste ist:

100 g frisch destilliertes Nitrobenzol wurden in 1 l Wasser, in dem 50 g Salmiak gelöst, bei 75° mit 140 g Zinkstaub während 10 Minuten unter gutem Umschütteln versetzt. Nachdem aller Zinkstaub zugegeben, wird noch 10 Minuten unter allmählichem Abkühlen auf Zimmertemperatur geschüttelt, dann schnell abgesaugt und das auf 0° abgekühlte Filtrat reichlich mit Kochsalz versetzt. Nach mehrmaligem, schnellen Ausäthern des Zinkoxydes und Filtrats wurde die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet, bis auf etwa 200 ccm abdestilliert und das Phenylhydroxylamin mit Ligroïn im Ueberschusse ausgefällt. Man erhält auf diese Weise ein reines Produkt, das nicht umkrystallisiert zu werden braucht. Ausbeute: 40—45 g.

---

[1]) B. 27. 1432 (1894).
B. 29. 2307 (1896).

[2]) Ann. 316. 280.

1-Benzyl-2,3-Phenyloxyamidin.

Zu der absolut ätherischen Lösung von 1 Mol. Benzybenzimidchlorid (2,0 g) wurde allmählich unter Kühlen mit Wasser die absolut ätherische Lösung von Phenylhydroxylamin (0,9 g) zugegeben.

Nach kurzer Zeit schied sich ein hellbraunes Oel ab, welches beim Verreiben mit dem Glasstabe zu einer weissen Masse erstarrte. Dieses mit Aether ausgewaschene salzsaure Salz des Oxyamidins, welches in alkoholischer Lösung die für die Oxyamidine charakteristische blaue Eisenchloridreaktion[1]) zeigte, wurde in Alkohol gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Es schied sich sofort in glänzenden, lichtbrechenden Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 195° hatten.

Die Analyse ergab:

I. 0,2036 g Subst. gaben 0,0850 g AgCl
II. 0,1940 g Subst. gaben 0,0812 g AgCl.

Für $C_{20}H_{19}N_2OCl$	gefund.:	berech.:
	I. 10,31 % Cl.	10,44 % Cl.
	II. 10,36 % Cl.	

Die Versuche, aus dem salzsauren Salze die freie Base in krystallinischem Zustande abzuscheiden, gelangen nicht. Die Base trat immer in Gestalt eines sich leicht zersetzenden Oeles auf und erwies sich schon hiernach nicht identisch mit dem vorher genannten 1,2 Phenyl-3 Benzyloxyamidin. Von weiteren Versuchen mit diesem Oxyamidin wurde Abstand genommen.

---

[1]) H. Ley. B. 34. 2623 (1901).

1,2-Phenyl-3-p-Tolyloxyamidin.

Zu 10 g nach Bambergers[1]) Angaben dargestelltem p-Tolylhydroxylamin in absolut ätherischer Lösung wurden 21,5 g Benzanilidimidchlorid ebenfalls in absolut ätherischer Lösung zugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich das salzsaure Oxyamidin als hellgelbes, zähes Oel aus, das beim Verreiben mit dem Glasstabe allmählich fest wurde. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wurde verdünnte Salzsäure (etwa 50 ccm) zugegeben und gut geschüttelt, bis sich das salzsaure Oxyamidin als farbloser, feinkrystallinischer Körper abgesetzt hatte. Nach $^1/_2$ Stunde wurde das Rohprodukt abfiltriert, mit Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: etwa 14 g.

Das salzsaure 1,2-Phenyl-3-p-Tolyloxyamidin krystallisiert in farblosen, prismatischen Nadeln. Es schmilzt bei 186° und ist in Alkohol und heissem Wasser löslich. Da es sich beim Lösen in diesem hydrolytisch spaltet, sodass sich die unlösliche Base ausscheidet, muss man zum Zwecke des Umkrystallisierens dem Wasser etwas Salzsäure zusetzen.

Die Chlorbestimmung ergab:

I. 0,1762 g Subst. gaben 0,0732 g AgCl.
II. 0,1964 g Subst. gaben 0,0818 g AgCl.

Für $C_{20}H_{19}N_2OCl$	gefund.:	berech.:
	I. 10,27 % Cl.	10,48 % Cl.
	II. 10,35 % Cl.	

Zur Darstellung der Base wurde das salzsaure Salz in heissem mit etwas Salzsäure angesäuerten Wasser unter Erhitzen gelöst und mit Natriumkarbonatlösung

[1]) Ann. 316. 280.

bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Bei der Neutralisation fiel das Oxyamidin als schwefelgelber, voluminöser Niederschlag aus. Hierauf wurde das Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thon gestrichen. Als bestes Krystallisationsmittel erwies sich Essigäther, dem man, nachdem das Oxyamidin gelöst, soviel Ligroïn zusetzt, dass eine auftretende Trübung beim Umschütteln eben wieder verschwindet. Ausbeute: 11 g.

Das 1,2-Phenyl-3-p-Tolyloxyamidin schmilzt bei 168°. Es bildet hellgrüngelbe, verfilzte Nädelchen, die leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwerer löslich in Aether und Essigäther sind.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1514 g Subst. gaben 12,5 ccm N (20°, 750 mm).

Für $C_{20}H_{18}N_2O$ gefunden:	berech.:
9,3 % N.	9.3 % N.

Die Darstellung des isomeren Oxyamidins geschah über folgende Körper:

Benz-p-toluidid.

Dasselbe wurde zuerst von Kelbe[1]) dargestellt, indem dieser unter Erhitzen fein gepulvertes p-Toluidin in Benzoylchlorid eintrug. Vorzuziehen ist folgende Darstellung, bei der die beiden Produkte in absolut ätherischer Lösung zur Reaktion zusammengebracht werden (siehe auch unter Benzylbenzamid S. 30:

100 g p-Toluidin in 200 g absolutem Aether ge-

[1]) Ann. 208. 310.

löst und 65 g trocknes Kaliumkarbonat wurden mit 130 g Benzoylchlorid anfangs in kleinen Portionen auf dem Wasserbade versetzt. Nachdem alles Benzoylchlorid zugegeben, wurde noch 1 Stunde erhitzt, dann der Aether abdestilliert, der Rückstand mit Wasser durchgeschüttelt und abfiltriert. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt hatte den Schmelzpunkt 157°, differierte also um 2 Grad von dem des zuerst von Kelbe (155°) dargestellten Benz-p-toluidids. **Ausbeute: 120 g.**

Benz-p-toluididimidchlorid.

Dieser Körper wurde nach Just's[1]) Angaben dargestellt, mit dem Unterschiede, dass er im Vacuum destilliert wurde. Zwar erzielt man nach Just beim Extrahieren des von Salzsäure und Phosphoroxychlorid befreiten Produktes mit Petroläther bessere Ausbeuten, doch ist die Fraktionierung im Vacuum, namentlich bei der Darstellung grösserer Mengen Imidchlorid mit weniger Umständlichkeiten verknüpft. Dieses destillierte bei etwa 200° (15 mm Druck) über und erstarrte in der Vorlage zu strahlenförmig gruppierten Krystallen vom Schmelzpunkte 52°.

1-p-Tolyl-2,3-Phenyloxyamidin.

Zu 10 g Benz-p-toluididimidchlorid wurden 5 g Phenylhydroxylamin, beides in absolutem Aether gelöst, zugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich das salzsaure Oxyamidin als gelbe, harzige Masse ab. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen in Eiswasser wurde mit etwa 50 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und einige

---

1) B. 19. 980.

Minuten geschüttelt, bis sich alles salzsaure Oxyamidin als farbloses Salz abgesetzt hatte. Die weitere Verarbeitung geschah wie bei dem andern Oxyamidin (siehe S. 22).

Das salzsaure 1-p-Tolyl-2,3-Phenyloxyamidin bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 201°—202°. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in heissem Wasser. Auch hierbei zeigt sich die grosse Neigung zur hydrolytischen Spaltung, die unter Abscheidung der Base schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

Die Base unterscheidet sich im Aussehen von ihrer Isomeren nur durch die etwas dunklere Nüance der gelbgrünen Färbung. Sie löst sich auch schwerer in Essigäther und krystallisiert in sternörmig gruppierten Nadeln, die den Schmelzpunkt 1 91° haben. Ausbeute: 12 g.

Analyse:

0.1635 g Subst. gaben: 0,4756 g CO_2,
0,0932 g H_2O.

Für $C_{20}H_{18}N_2O$	gefund.:	berech,:
	C: 79,33 %	C: 79,42 %
	H: 6,32 %	H: 6,04 %

Kupfersalze der beiden Isomeren.

Ihre Darstellung war analog den bereits von H. Ley dargestellten Kupferverbindungen anderer Oxyamidine.[1])

Eine heisse alkoholische Oxyamidinlösung wurde mit einer konzentrierten, wässrigen Kupferacetatlösung versetzt, wobei das Oxyamidinkupfer als kupferroter, voluminöser Niederschlag ausfiel.

---

[1]) B. 31. 244 (1898). B. 34. 2630 (1902).

Das Kupfersalz des 1-p-Tolyl-2,3-Phenyloxyamidins ist von etwas dunklerer Farbe, als das Isomere. Beide sind in allen Lösungsmitteln unlöslich und zeichnen sich, wie alle andern Oxyamidinkupfersalze durch grosse Beständigkeit aus.

II. Reduktion der beiden Oxyamidine mit schwefliger Säure.

In eine absolut alkoholische Lösung von 7 g 1,2-Phenyl-3-p-Tolyloxyamidin wurde bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei erwärmte sich die Lösung schwach und nahm eine braune Farbe an. Nach 3—4 Stunden wurde der Alkohol bei etwa 35° zum grossen Teile abgedunstet. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der mit verdünnter Natronlauge versetzt im Scheidetrichter geschüttelt und mit Aether extrahiert wurde. Beim Abdunsten des vorher über Pottasche getrockneten Aethers krystallisierte das Amidin in farblosen Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 135° hatten. v. Pechmann,[1]) der dieses Amidin bereits dargestellt, fand den Schmelzpunkt 133°.

Stickstoffbestimmung:

0.1642 g. Subst. gaben 14,2 ccm N (19°, 747 mm).

Für $C_{20}H_{18}N_2$	gefund.:	berech.:
	9,76 % N	9,82 % N.

Salzsaures Salz. Das Amidin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung stark

---

1) B. 27. 1701.
B. 28. 2362.

salzsauer gemacht. Nach 1—2 Tagen schied sich das in Wärzchenform krystallisierende Chlorhydrat ab. Es ist schwach hellgrüngelb gefärbt und schmilzt bei 243°—244°. Leicht löslich in Alkohol.

Platindoppelsalz. Eine Probe des Amidins wurde in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid versetzt. Es fiel ein flockiger, hellgelber Niederschlag aus, der in Alkohol löslich war. Dieser wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und zur Bestimmung des Platins bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Die Analyse ergab:

I. 0,1350 g Subst. gaben 0,0264 g Pt.
II. 0,0830 g Subst. gaben 0,0166 g Pt.

Für $(C_{20}H_{19}N_2)_2PtCl_6$	gefund.:	berech.:
	I. 19,58 % Pt	19,85 % Pt.
	II. 20,00 % Pt	

Die Reduktion des 1-p-Tolyl-2,3-Phenyloxyamidins wurde in genau derselben Weise, wie beim andern Oxyamidin ausgeführt und verlief auch mit gleichen äusseren Erscheinungen.

Beide Amidine, auch die salzsauren Salze, haben gleiches Aussehen und gleiche Schmelzpunkte. Die Basen schmelzen bei 135°, die Chlorhydrate bei 243°—244°.

Schliesslich wurde noch durch eine Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der salzsauren Salze des Oxyamidins und Amidins angenähert das Verhältnis der Stärke der Basen ermittelt.

Vom ersteren konnte nur $\frac{1}{512}$ Lösung dargestellt werden, das salzsaure Amidin wurde von Verdünnung v_{128} an untersucht.

Es wurden folgende Zahlen (μ ist in reciproken SE ausgedrückt und bezieht sich auf 25° C.):

Salzsaures 1,2 Phenyl-3 p-Tolyloxyamidin:

v	μ_v
512	144,5
1024	171,5.

Salzsaures Amidin:

v	μ_v
128	84.1
256	87.2
512	91.0
1024	92.2.

Aus den angeführten Zahlen ergiebt sich, dass das salzsaure Salz des Oxyamidins stark hydrolytisch gespalten ist. Die Stärke der Base ist angenähert von derselben Grössenordnung, wie die des salzsauren 1,2-Phenyl-3-Benzyloxyamidins, welche von H. Ley[1]) ermittelt wurde.

Das salzsaure Amidin, dessen wässrige Lösung schwach sauer reagiert, ist weit weniger hydrolytisch gespalten. Bei dem acidifizierenden Einflusse der Hydroxylgruppe war dieses Resultat zu erwarten.

Anwendung der Reduktionsmethode auf andere Hydroxylamine.

Ueber die Einwirkung schwefliger Säure auf Hydroxylamine hat bereits Bretschneider[2]) Untersuchungen angestellt, die sich jedoch nur bis zur Darstellung der Sulfosäuren und ihrer Salze erstreckten.

---

[1]) B. 34. 2626 (1901).

[2]) J. pr. Ch. 55. 285.

Reduktion von β-Dibenzylhydroxylamin. 9 g β-Dibenzylhydroxylamin wurden in absolutem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefliger Säure gesättigt. Nach einigen Stunden (3—4) wurde der Alkohol bei etwa 35° im Vacuum abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge versetzt, im Scheidetrichter geschüttelt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren der vorher getrockneten ätherischen Lösung blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, die mit Salzsäure versetzt, sofort zu einem weissen Krystallbrei, dem salzsauren β-Dibenzylamin, erstarrte. Dieses aus heissem Wasser umkrystallisiert schmolz bei 256°, was genau mit dem in der Litteratur) für salzsaures β-Dibenzylamin angegebenen Schmelzpunkte übereinstimmt.

Ausbeute: 8 g (quantitativ).

I. 0,2332 g Subst. gaben 0,1400 AgCl.
II. 0,2724 g Subst. gaben 0,1612 AgCl.

Für $C_{14}H_{16}NCl$	gefunden:	berech.:
	I. 15,12 % Cl.	15.20 % Cl.
	II. 14,98 % Cl.	

III. Ueber den Benzyläther des 1,2-Phenyl-3-Benzyloxyamidins.

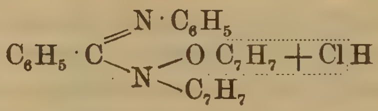
Darstellung des Benzyläthers[1]. 3 g Oxyamidin wurden in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat (0,20 g Na) und mit 0,9 g Benzylchlorid versetzt und diese Mischung ca. 1 Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Verdünnen

[1] H. Ley B. 34. 2628.

des Rückstandes mit Wasser wurde das Rohprodukt abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt: 99°:

Die hierüber von H. Ley gemachten Angaben konnte ich völlig bestätigen.

Versuch einer Spaltung des Benzyläthers.



3 g des Benzyläthers wurden wit conc. Salzsäure in der Bombe 2 Stunden bei 100° erhitzt, hierauf der Inhalt mit Wasser verdünnt und nach dem Neutralisieren mit Soda mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers verblieb ein farbloser Körper, der nach dem Umkrystallisieren deutliche Eisenchloridreaktion zeigte. Schmelzpunkt: 95°. Die Spaltung war nur zu einem geringen Teile gelungen; ein ähnliches Resultat ergab ein anderer Versuch.

Einwirkung von α, β-Dibenzylhydroxylamin auf Benzanilidimidchlorid.

3 g salzsaures α, β-Dibenzylhydroxylamin, dargestellt aus α-Benzylhydroxylamin und Benzylchlorid nach den Angaben von Behrend und Leuchs[1]), wurden in wässriger Lösung mit Natronlauge versetzt, die freie Base mit Aether extrahiert und diese Lösung über Pottasche getrocknet. Hierauf wurde die ätherische Lösung des Benzanilidimidchlorids (3,0 g) zugegeben und unter Luftabschluss 2 Tage

[1]) Ann. 257. 208.

stehen gelassen. Es war keine Reaktion eingetreten. Nach dem Abdestillieren blieb ein grüngelber syrupartiger Rückstand, aus welchem nur geringe Mengen eines bei 148°—150° schmelzenden Körpers isoliert werden konnten, welcher seinem ganzen Aussehen nach Benzanilid war.

Nicht erfolgreicher waren andere, vielfach variierte Versuche, bei denen der Hydroxylaminkörper und das Imidchlorid teils in unverdünntem Zustande, teils in ätherischer und benzolischer Verdünnung im Bombenrohre längere Zeit auf 100° erhitzt wurden. In allen diesen Fällen hatte sich Benzylchlorid abgespalten und waren geringe Mengen von Benzanilid neben grösseren Mengen harzartiger Produkte gebildet.

Versuche mit dem Oxyamidinkupfer.

Die Versuche mit Hülfe des Kupfersalzes und Benzylchlorid, den beschriebenen oder einen isomeren Aether darzustellen, verliefen gleichfalls resultatlos. Als das Kupfersalz in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid auf 100° in der Bombe erhitzt wurde, war überhaupt keine Reaktion eingetreten. Bei 5stündigem Erhitzen von 2 g Oxyamidinkupfer mit 5 g Benzylchlorid bei 140°—150° im Schiessofen resultierte nur ein dunkelgrün gefärbtes Harz.

Bei dieser Gelegenheit wurde gefunden, dass auch das Kupfersalz des Benzenylanilidoxims durch äusserst geringe Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet und mit Benzylchlorid nicht in Reaktion zu bringen ist

---

II.

Ueber die Dissociation einiger Kupfersalze einbasischer, organischer Säuren.

Bekanntlich weisen hinsichtlich der elektrolytischen Dissociation in wässriger Lösung die Alkalimetallsalze die einfachsten Verhältnisse auf. An diese Salze schliessen sich diejenigen des Ammoniums und der organisch substituierten quaternären Ammoniumverbindungen. Alle diese Stoffe sind in verdünnter Lösung weitgehend dissociiert und zwar bei gleichen Verdünnungen annähernd in gleichem Masse. Charakteristisch für diese Klasse ist die Thatsache, dass die aus schwachen Säuren wie Essigsäure gebildeten Salze stark dissociiert sind, was ja bekanntlich ermöglicht, den Grenzwert λ_∞ für schwache Säuren zu berechnen. Berücksichtigen wir verdünnte Lösungen dieser Salze, so zeigen sich hinsichtlich des Dissociationsgrades bei den letztgenannten Salzen und denjenigen mit starken Säuren nur geringe Unterschiede. In der folgenden Tabelle sind für einige Natriumsalze die Dissociationsgrade für die Verdünnung v_{32} und v_{64} angegeben:

	NO_3Na	$NaCl$	$C_2H_3O_2Na$	$C_2H_2ClO_2Na$
v_{32}	101,5	106,6	75,5	73,7
v_{64}	104,9	109,7	77,6	76,2
v_{1024}	112,7	118,5	85,0	84,9
$\frac{\lambda_{32}}{\lambda_\infty}$	0,88	0,88	0,83	0,84
$\frac{\lambda_{64}}{\lambda_\infty}$	0,91	0,90	0,88	0,87

Wie die Zahlen ersehen lassen, ist ein Einfluss des Anions auf die Dissociation der genannten Salze zwar vorhanden, doch betragen die Abweichungen nur wenige Prozente. Den Salzen der Alkalien scheinen sich ferner diejenigen des Silbers und einwertigen Thalliums anzugliedern. Die Dissociation des Silberacetates ist nur wenig von derjenigen der Silbersalze mit starken Säuren verschieden. Die Salze der stark elektropositiven Metalle der zweiten Gruppe des periodischen Systems Calcium, Strontium, Baryum mit einbasischen Säuren sind zwar weniger dissociiert, als die binären Salze der Alkalimetalle, doch scheint nach den bisherigen Untersuchungen ein von der Natur des Anions herrührender erheblicher Einfluss auf die Dissociation des Salzes nicht vorhanden zu sein. Ein weniger einfaches Verhalten weisen schon die Salze des Magnesiums auf, indem bei den Salzen mit zweibasischen Säuren die Natur des Anions dieser Säure sehr deutlich bestimmend auf die Dissociation des Salzes einwirkt, was nach Bredig[1]) durch die Annahme von komplexen Ionen in den Lösungen dieser Magnesiumsalze erklärt wird. Bei den Magnesiumsalzen der einbasischen Säuren sind derartige konstitutive Einflüsse nicht oder nur in sehr untergeordnetem Masse vorhanden.

Noch komplizierter werden die Verhältnisse bei der Dissociation der Salze, wenn an Stelle der Alkali- resp. der starken Erdalkalimetalle die in der Spannungsreihe niedriger stehenden Metalle, in erster Linie die Schwermetalle treten.

1. Für eine Reihe von Schwermetallsalzen mit sauerstoffhaltigen Anionen ($CH_3CO'_2$, $CH_2ClCO'_2$,

---

[1]) Z. phys. Ch. 13. 200.

$CCl_2HCO'_2$, NO'_3 etc.) gilt die Regel, dass die Leitfähigkeit eines Metallsalzes, ein Mass für die Dissociation des Salzes, mit der Stärke der Säure z. B. in der genannten Reihe in auffälliger Weise zunimmt. Eine derartige Beeinflussung der Dissociation durch das Anion ist weitgehend bei Cer- und Lanthansalzen vorhanden. Die Leitfähigkeit des Ceracetats ist bei 25° $\mu_{32} = 43{,}8$, $\mu_{1024} = 85{,}5$ die des Lanthanacetates bei 25° $\mu_{32} = 46{,}95$, $\mu_{1024} = 89{,}5$, während die Leitfähigkeit der Lanthannitrate eine andere ist. Bei der Stärke der Cer- und Lanthanbase sollte man für die Acetate weit grössere Werte erwarten; auch bei Merkurisalzen[1]) übt das Anion den bezeichneten Einfluss aus, nur wird hier die Erscheinung durch erhebliche hydrolytische Dissociation getrübt. Aehnliches gilt für die von Dittrich[2]) untersuchten Uranylsalze und höchstwahrscheinlich auch für Blei- und eine Reihe anderer Schwermetallsalze. Die zuletzt genannten Kationen verhalten sich demnach dem Kation der Säuren, dem Wasserstoffion analog. In allen genannten Fällen gehen die Leitfähigkeiten denen der Säuren parallel.

2. Eine andere Eigenschaft mancher Schwermetallatome, welche ebenfalls bei den normal sich verhaltenden Alkali- und Erdalkalimetallen nicht angedeutet, ist eine individuelle Vorliebe des betreffenden Metallatoms für andere metalloïde Atome oder Atomgruppen, wodurch die Dissociation des Salzes in ganz unberechenbarer Weise unabhängig wird von der Stärke der Base und Säure. Es sei hier an 2 Fälle erinnert:

---

[1]) H. Ley u. H. Kissel A. 32. 1357.
[2]) Z. phys. Ch. 29. 449.

a. an die grosse Atomaffinität zwischen Eisen und gewissen schwefelhaltigen Komplexen, wie Rhodan, Xanthogensäure; obwohl die Rhodanwasserstoffsäure, wie verschiedene Messungen beweisen, an Stärke der Salzsäure gleichkommt, ist das Eisenrhodanid, ganz unähnlich dem Eisenchlorid, ein nur wenig dissociiertes Salz.

b. an die ausgesprochene Tendenz des Quecksilbers zur Bildung von Queksilberstickstoff-Verbindungen, wie Quecksilbersuccinimid, Quecksilberacetamid, Knallquecksilber und andere. Alle Salze sind äusserst beständig und bei äusserst geringer elektrolytischenDissociation auch sehr wenig hydrolysiert. Bei der geringen Stärke der zu Grunde liegenden Säuren sollte man das Gegenteil erwarten.

Aehnliche Untersuchungen, wie sie früher bei Quecksilber- und Eisensalzen unternommen wurden, habe ich jetzt bei Kupfersalzen angefangen, um zu untersuchen, ob auch bei Kupfersalzen die Dissociation derselben in charakteristischer Weise durch die Natur des Anions beeinflusst wird.

Rein chemische Thatsachen lehren schon, dass Kupfer zu den Metallen gehört, welche manche sehr wenig dissociierte Verbindungen eingehen und welche hinsichtlich ihrer Dissociation an gewisse Eisen- und Quecksilbersalze erinnern. Ein wichtiges Beispiel dieser Art von Kupferverbindungen stellt die komplexe Kupferweinsäure dar, deren Alkalisalz höchstwahrscheinlich in der Fehling'schen Lösung enthalten ist. Dass hier die Kupferionenkonzentration äusserst gering ist, geringer, als dem Löslichkeitsprodukte des Kupferhydroxyds entspricht, wird schon durch die Anwesenheit der in der Fehling'schen Lösung enthaltenen Hydroxylionen bewiesen und ist

mit Hülfe der elektrometrischen Methode von Kahlenberg[1]) eingehender dargelegt. — Ferner ist bekannt, dass manche stickstoffhaltige der Harnstoffgruppe angehörende Körper wie Biuret, sowie gewisse Derivate desselben (Schiff[2]) bei Gegenwart von Hydroxylionen sehr wenig dissociierte und durch intensive Färbung ausgezeichnete Kupfersalze bilden, welche noch einer eingehenden Untersuchung harren.

Von andern charakteristischen Kupfersalzen seien hier die durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Kupferverbindungen der Amidokarbonsäuren genannt. Schon die intensiv blaue Färbung in verdünnter, wässriger Lösung deutet darauf hin, dass in denselben nur geringe Mengen Cu-Ionen enthalten sein können, die bekanntlich durch eine mehr hellblaue Färbung ausgezeichnet sind. Schliesslich sei an die Kupfersalze der Amidoxime und Oxyamidine erinnert, von denen einige auch in der vorhergehenden Arbeit genannt wurden (H. Ley[3]). Dieselben besitzen eine charakteristische, rote bis rotbraune, an metallisches Kupfer erinnernde Farbe. In Wasser so gut wie unlöslich, lösen sie sich häufig — so die Salze der Oxyformamidine — in wenig dissociierten Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol und den Homologen und verraten auch hierdurch ihre geringe Dissociation.

Von physikalisch chemischen Untersuchungen erwähne ich ausser der schon genannten Arbeit von Kahlenberg die von Calame[4]), welcher in erster Linie die Dissociationen von Kupfersalzen mehr-

---

[1]) Z. phys. Ch. 15. 577.

[2]) Ann. 299. 236.

[3]) B. 34. 2620 (1901).

[4]) Z. phys. Ch. XXVII. 401.

basischer Säuren durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung untersucht hat. — Vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit einer Reihe von Kupfersalzen einbasischer Säuren. Um einen von der Natur des Anions herrührenden Einfluss auf die Dissociation nachzuweisen, war es geraten, mit den einfachsten Fällen d. h. mit den Kupfersalzen einbasischer Säuren zu beginnen. Die mehr qualitativen Versuche ergaben, dass die hydrolytische Dissociation bei allen Salzen nur gering ist; die Werte der äquivalenten Leitfähigkeit geben deshalb einen Massstab für die Dissociation der untersuchten Kupfersalze ab. Diese Werte lassen uns aber im Unklaren, welche Ionen bei der elektrolytischen Dissociation geliefert werden, da bekanntlich die ternären Salze wie Kupferacetat und ähnliche eine stufenweise Dissociation erleiden können,

$$MeX_2 \rightleftarrows MeX^{\cdot} + X'; \quad MeX^{\cdot} \rightleftarrows Me^{\cdot\cdot} + X',$$

bei welcher mehrere Ionenarten entstehen.

Die Versuche ergaben, dass die Dissociation der Kupfersalze in hervorragender Weise von der Natur des Anions beeinflusst wird. Es soll dieses an dem nun folgenden Versuchsmaterial des Näheren erörtert werden.

Die Bestimmungen wurden stets doppelt ausgeführt, und die Werte stellen Mittelwerte gut übereinstimmender Zahlen dar. Die Kupfersalze wurden sämtlich in festem Zustande dargestellt, indem Kupferkarbonat in der betreffenden Säure gelöst und das Salz durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt wurde. Von jedem Salze wurde der Kupfer-

gehalt bestimmt. Bei dieser Gelegenheit fand ich einige Male einen andern Krystallwassergehalt, als in der Litteratur angegeben. Die Verdünnungen wurden grösstenteils nach Ostwald im Leitfähigkeitsgefässe mit Hülfe von Pipetten gemacht. Die μ-Werte sind in reciproken Siemenseinheiten angegeben und beziehen sich auf Gramm-Aequivalente pro Liter. Die Temperatur war stets 25°.

1. Kupferacetat.

Es kam ein durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigtes Merck'sches Präparat in Anwendung.

$(C_2H_3O_2)_2\ Cu + 1\ H_2O.$

v	μ_v
32	37,7
64	46,6
128	55,4
256	63,95
512	72,1
1024	78,9

2. Kupferpropionat.

$(C_2H_5CO_2)_2\ Cu + 1\ H_2O.$

v	μ_v
32	34,5
64	39,8
128	50,7
256	57,5
512	65,8
1024	70,1

Danach sind die Kupfersalze der Essigsäure und

Propiansäure bei geringen Verdünnungen wenig dissociiert, wofür auch die intensiv blaue Farbe der konzentrierten Lösung spricht. Der Dissociationsgrad der beiden Salze scheint nicht wesentlich von einander verschieden zu sein, wie auch die Affinitätskonstanten der Essigsäure $1{,}80 \times 10^{-5}$ und der Propionsäure $1{,}34 \times 10^{-5}$ nahe zusammen liegen. —

Es folgen die Bestimmungen der Kupfersalze der 3 chlorierten Essigsäuren:

3.[a] Kupfermonochloracetat.

Darstellung: Monochloressigsäure wurde mit der berechneten Menge Kupferkarbonat unter Erwärmen auf dem Wasserbade versetzt.

Grosse, dunkelgrüne Krystalle mit 4 Mol. Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser.

Analyse:

I. 0,3224 g Subst. gaben 0,0636 g Cu.
II. 0,2642 g Subst. gaben 0,0521 g Cu.

Leitfähigkeitsbestimmung:

Für $(C_2ClH_2O_2)_2Cu + 4H_2O$ gefunden: berech.:

I.	19,72 % Cu.	19.69 %.
II.	19,72 % Cu.	

3.[b] Kupferdichloracetat.

Darstellung: Durch Versetzen von Dichloressigsäure mit der berechneten Menge Kupferkarbonat bei gewöhnlicher Temperatur.

Es krystallisiert in langen, himmelblauen Nadeln mit $5\,^1/_2$ H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser. Verwittert leicht.

Analyse:

I. 0,3358 g Subst. gaben 0,0503 g Cu.
II. 0,3386 g Subst. gaben 0,0509 g Cu.

Für $(C_2Cl_2HO_2)_2Cu + 5^1/_2 H_2O$ gefunden: berech.:

I. 14,98 % Cu.	15,19 % Cu.
II. 15,05 % Cu.	

3.c. Kupfertrichloracetat.

Darstellung: Analog 3 b. Krystallisiert in himmelblauen, monoklinen Tafeln mit $5^1/_2$ H_2O.[1] In Wasser sehr leicht löslich.

Analyse:

I. 0,4134 g Subst. gaben 0,0540 g Cu.
II. 0,4394 g Subst. gaben 0,0580 g Cu.
III. 0,5396 g Subst. gaben 0,0699 g Cu.

Für $(C_2Cl_3O_2)_2Cu + 5^1/_2 H_2O$ gefunden: berech.:

I. 13,06 % Cu	
II. 13,13 % Cu	13,04 % Cu.
III. 12,96 % Cu.	

Leitfähigkeitsbestimmung der 3 Kupferchloracetate:

3 a. $(C_2ClH_2O_2)_2Cu + 4 H_2O$.

v	μ_v
32	59,8
64	68,0
128	75,7
256	82,2
512	87,1
1024	91,8.

[1] Im Beilstein mit 6 H_2O angegeben.

3b. $(C_2Cl_2HO_2)_2Cu + 5\,^1/_2\,H_2O$.

v	μ_v
32	69,3
64	75,1
128	80,5
256	84,95
512	87,95
1024	91,2

3c. $(C_2Cl_2O_2)_2Cu + 5\,^1/_2\,H_2O$

v	μ_v
32	70,3
64	75,2
128	79,0
256	82,4
512	85,2
1024	88,2

Die Einführung des ersten Chloratoms in das Molekül des Kupferacetats bewirkt, wie die Leitfähigkeitszahlen bei den Verdünnungen v_{32} und v_{64} zeigen, eine Vergrösserung der Dissociation des Salzes. Die Dissociation der Salze geht also derjenigen der Säuren parallel. Eine weitere Verstärkung der Dissociation erfährt das Salz durch die Einführung eines zweiten Chloratoms, während die Zahlen des Kupferdichlor- und trichloracetats keinen wesentlichen Unterschied erkennen lassen. Bemerkenswert ist, dass diese Unterschiede fast nur bei den niederen Verdünnungen auftreten, bei den höheren, z. B. v_{1024} scheinen alle chlorsubstituierten Salze gleichstark dissociiert zu sein. Die Einführung von Chloratomen hat also im Grossen und Ganzen bei den Kupfersalzen und den Wasserstoffverbindungen denselben Einfluss. Sie wirken für die Dissociation günstig. —

4. Kupferpikrat.

Darstellung: Zu einer heissen Lösung von Pikrinsäure wurde die berechnete Menge Kupferkarbonat zugegeben und noch einige Zeit fast bis zum Sieden erhitzt. Die braungelbe filtrierte Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingeengt. Das pikrinsaure Kupfer krystallisiert hieraus in grossen Nadeln von prächtiger, grasgrüner Farbe, die sehr leicht verwittern. Auffällig ist der hohe Krystallwassergehalt, den ich mit 14 Mol. fand entgegen den Angaben Marchand's (5 H_2O) und Müllers (10 H_2O)[1]. Beim Erhitzen schmilzt das Pikrat erst in seinem Krystallwasser und verpufft dann heftig.

Analyse:

I. 0,3756 g Subst. gaben 0,0306 g Cu

II. 0,4408 g Subst. gaben 0,0354 g Cu.

Für $(C_6H_2N_3O_7)_2Cu + 14H_2O$ gefunden: berech.:

	gefunden	berech.
I.	8,16 % Cu	8,18 % Cu.
II.	8,05 % Cu	

$(C_6H_2N_3O_7)_2Cu + 14\ H_2O.$

v	μ_v
32	62,3
64	66,7
128	70,3
256	73,5
512	75,7
1024	78,3

Das Kupferpikrat gehört nach dieser Bestimmung zu den stark dissociierenden Salzen. Dieses Resultat zeigt auch, dass die Bindung des Metalls an die

---

[1]) Beilstein.

Carboxylgruppe für die Dissociation nicht wesentlich ist, und dass NO_2-Gruppen ebenfalls die Dissociation der Kupfersalze vergrössern. Denn es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Kupfersalze der Phenole und einfach nitrierten Phenole bei der geringen Stärke der zu Grunde liegenden Säuren ebenfalls wenig dissociiert sind. Wegen der geringen Löslichkeit dieser Salze konnten jedoch keine Bestimmungen gemacht werden. — Die gleichen Bemerkungen gelten für die Cyangruppe, wie die Leitfähigkeitszahlen für Kupfercyanacetat zeigen:

5. $(C_3H_2NO_2)_2Cu + 1\ H_2O$.

v	μv
32	62,2
64	69,7
128	76,7
256	81,7
512	85,9
1024	89,5.

6. Kupferglykolat.

Darstellung: Das Kalksalz der Glykolsäure wurde mit der berechneten Menge Kupfersulfat in heisser konzentrierter Lösung versetzt, nach dem Erkalten der ausgeschiedene Gips abfiltriert und die Lösung stark eingeengt. Blaue Nadeln mit $^1/_2\ H_2O$. Im Wasser ziemlich schwer löslich.

Analyse:

I. 0,1122 g Subst. gaben 0,0310 g Cu

II. 0,2696 g Subst. gaben 0,0746 g Cu.

Für $(C_2H_3O_3)_2Cu + {}^1/_2 H_2O$ gefunden: berech.:

gefunden	berech.
I. 27,63 % Cu	27,46 % Cu.
II. 27,68 % Cu.	

$(C_2H_3O_3)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$.

v	μ_v
64	31,0
128	38,9
256	47,6
512	57,3
1024	67,3.

Kupferlaktat.

$(C_3H_5O_3)_2Cu + 1\,H_2O$.

v	μ_v
32	19,9
64	25,6
128	32,4
256	40,0
512	48,9
1024	59,9.

Einen merkwürdigen Einfluss übt die Anwesenheit der Hydroxylgruppen auf die Dissociation der Kupfersalze der einbasischen Carbonsäuren aus. Ein Vergleich der Leitfähigkeiten des Kupferglykolats und -laktats zeigt, dass die μ-Werte bei diesen Salzen geringer sind, als bei den nicht hydroxylierten Verbindungen. In diesem Falle zeigen also Säure und Salz ein entgegengesetztes Verhalten.

Man könnte daran denken, dass diese Salze eine von den übrigen verschiedene Konstitution besitzen und dass teilweise in denselben das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Metall substituiert wäre, dass also neben der Form

$cu.O.CO\,CH_2\,OH$ auch Moleküle
$cu.O.CH_2\,COOH$

vorhanden wären. Man sollte dann auch bei den

Estern der Oxysäuren derartige Kupferverbindungen erwarten. Dahin zielende Versuche bei dem Milchsäureester $C_2H_5OCOCH(OH)CH_3$ sind bis jetzt resultatlos geblieben.

Andererseits wäre es aber auch möglich, dass die Atomaffinität zwischen Kupfer und Sauerstoff in den Salzen:

$$cuOCO \cdot CH_2(OH)$$
$$cuOCO \cdot CH \cdot CH_3(OH)$$

durch die weitere Beladung des Komplexes mit Sauerstoff, d. h. die Anwesenheit der Hydroxylgruppe vergrössert würde, was ebenfalls eine Verringerung der elektrolytischen Dissociation des Salzes zur Folge haben müsste.

7. Glykokollkupfer.

Darstellung: Aus Glykokoll und der berechneten Menge Kupferkarbonat unter Erhitzen. Verfilzte, blauweise Nadeln, die sich mit intensiv dunkelblauer Farbe lösen. $1^1/_2$ H_2O (in der Litteratur[1]) mit 1 H_2O angegeben).

Analyse:

I. 0,2258 g Subst. gaben 0,0605 g Cu

II. 0,2630 g Subst. gaben 0,0706 g Cu.

Für $(C_2H_4NO_2)_2Cu + 1^1/_2 H_2O$ gefunden:	berech.:
I. 26,82 % Cu	26.62 % Cu.
II. 26,84 % Cu	

Leitfähigkeit:

$$(C_2H_4NO_2)_2Cu + 1^1/_2 H_2O.$$

v	μv
32	0,25

[1]) Beilstein I. 1184.

v	μ_v
64	0,45
128	0,76
256	1,40
512	2,37
1024	4,13.

Genaue Messungen konnten nicht ausgeführt werden, da die Leitfähigkeit nie konstant blieb. Das Kupfersalz der Amidoessigsäure ist somit ein sehr schwacher Elektrolyt. Auch hier sind wieder verschiedene Konstitutionsmöglichkeiten, z. B.

$$\text{cu O CO CH}_2\text{ NH}_2$$
$$\text{cu NH. CH}_2\text{. COO H,}$$

wonach entweder eine Metall-Sauerstoff- oder Metall-Stickstoffbindung vorliegen kann. Mit beiden Annahmen ist bei der geringen Stärke des Glykokolls die geringe Leitfähigkeit des Salzes vereinbar. Für letztere Annahme spricht nur der Umstand, dass der Glykokolläther nach Curtius und Goebel[1]) ein Kupfersalz von ähnlichen Eigenschaften wie das des Glykollkupfers

$$\text{Cu (NH CH}_2\text{ COO C}_2\text{ H}_5\text{). 2 H}_2\text{O}$$

zu bilden vermag. Das Salz krystallisiert in grossen, blauen Nadeln, die sich in Wasser mit dunkelblauer Farbe lösen. Aus rein chemischen Gründen wird von Curtius für dieses Salz die Formel

$$\text{Cu} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{ COO C}_2\text{ H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{ COO C}_2\text{ H}_5 \end{cases}$$

mit Metallstickstoffbindung einer andern vorgezogen.

Zum Schlusse habe ich untersucht, ob etwa vom Succinimid, welches bekanntlich mit Quecksilber ein

[1]) J. pr. Ch. 37. 161.

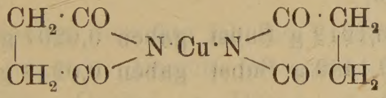
sehr beständiges Quecksilberstickstoffsalz bildet, ein Kupfersalz zu erhalten ist, dessen Eigenschaften ebenfalls für eine Metallstickstoffbindung sprechen.

Die in der Litteratur[1]) genannten Kupfersalze des Succinimids sind meist basische Salze und wenig definiert. Es gelang mir nun, nach einer neuen Methode ein Kupfersalz des Succinimids zu erhalten: nämlich durch Ersatz des Quecksilbers im Quecksilbersuccinimid durch Kupfer mit Hülfe von Kupferamalgam:

$$Hg\Big\langle\begin{matrix}N(CO)_2C_2H_4\\ N(CO)_2C_2H_4\end{matrix} + Hg_xCu =$$

$$Cu\Big\langle\begin{matrix}N(CO)_2C_2H_4\\ N(CO)_2C_2H_4\end{matrix} + Hg_{x+1}.$$

Das stärker elektropositive Kupfer verdrängt hier das Quecksilber und bildet mit dem Anion das Salz:



Darstellung des Kupferamalgams.

Eine heisse Kupfersulfatlösung wurde unter Umschütteln mit Zinkstaub in kleinen Portionen unter Vermeidung eines Ueberschusses versetzt bis die Lösung nur noch schwach blau gefärbt war. Das abgeschiedene Kupfer (Gattermann'sches Kupferpulver) wurde nach schnellem Absaugen und Waschen mit heissem Wasser noch feucht mit gereinigtem Quecksilber 7—8 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf wurde das Amalgam filtriert.

---

[1]) Beilstein.

Diese Darstellung erwies sich zweckmässiger, als die auf elektrolytischem Wege.

7. Kupfersuccinimid.

Darstellung: Wenige Gramme einer konzentrierten, kalten Lösung von Quecksilbersuccinimid wurden mit überschüssigem Kupferamalgam etwa $^1/_2$ Stunde geschüttelt, bis das Gemenge eine blaugrüne Farbe angenommen hatte. Hierauf wurde noch einige Zeit stehen gelassen, bis sich die überstehende, blaue Lösung geklärt hatte, dann filtriert und im Exsikkator eingeengt. Ausbeute gering.

Dunkelblaue Krystalle von rhombischer Würfelform mit 6 Mol. H_2O. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Die anfangs blaue Lösung wird beim Erwärmen grün und schliesslich dunkelbraun.

Analyse:

I. 0,1212 g Subst. gaben 0,0204 g Cu

II. 0,1482 g Subst. gaben 0,0248 g Cu.

Für $[(CH_2)_2(CO)_2N]_2Cu + 6^1/_2 H_2O$

	gefunden:	berech.:
I.	16,87 % Cu	16,87 % Cu.
II.	16,71 % Cu	

Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen des Salzes bei 100° bis zur Gewichtskonstanz:

0,2490 g Subst. gaben 0,1520 g.

Gefunden:	Berechnet:
6,10 % H_2O.	6,5 % H_2O.

Zu einer eingehenderen Untersuchung reichte das Material leider nicht aus.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Holzweissig, geboren zu Eilenburg am 20. Januar 1873, Sohn des Fabrikbesitzers Louis Holzweissig zu Eilenburg, besuchte in den Jahren 1883—1886 das Eilenburger Realprogymnasium, vom Jahre 1887—1895 das Thomasgymnasium zu Leipzig, das ich im Jahre 1895 absolvierte. Nachdem ich 1895—1896 als Einj.-Freiwilliger im sächs. Jägerbataillon No. 15 in Wurzen meiner Militärpflicht genügt, studierte ich vom Jahre 1896—1899 in München Chemie, hierauf in Würzburg, wo ich unter Leitung des Herrn Dr. Ley nachstehende Arbeiten vollendete.

In München besuchte ich die Vorlesungen resp. Praktika folgender Herren Professoren: v. Baeyer, Finsterwalder, Goebel, v. Hilger, v. Lommel, v. Miller und Sohncke, in Würzburg: Hantzsch, Ley, Medicus, Kraus, Reitzenstein, Tafel und Wien.

Allen meinen hochverehrten Herren Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.